

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-281682

⑬ Int. Cl. 5

C 09 J 175/04  
B 05 D 7/24

識別記号

J E Z  
3 0 1 N  
3 0 2 T

庁内整理番号

7602-4J  
8720-4D  
8720-4D※

⑭ 公開 平成3年(1991)12月12日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全12頁)

⑮ 発明の名称 室温、水分硬化性でありプライマーなしのポリウレタン基剤接着剤  
組成物およびその使用方法

⑯ 特 願 平2-84746

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発明者 ジヤミル、バグダチ アメリカ合衆国ミシガン州、ノースビル、メドーヒル、ド  
ライブ、イースト、37434

⑲ 発明者 キース、エツチ、マホ  
ニー アメリカ合衆国ミシガン州、クロス、ポイント、シティ  
ー、リバード、680

⑳ 出願人 ピーエーエスエフ、コ  
ーポレーション アメリカ合衆国ミシガン州、ワイアンドット ピドル、ア  
ベニユ、1419

㉑ 代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

最終頁に続く

## 明細書

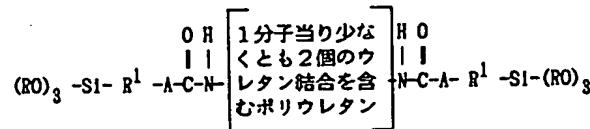
## 1. 発明の名称

室温、水分硬化性でありプライマー  
なしのポリウレタン基剤接着剤組成物  
およびその使用方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 被電着金属支持体にガラスを直接接着す  
るための、一成分から成るプライマーなしの水分  
硬化性シーラント組成物であって、

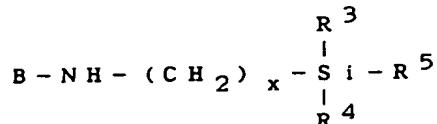
## (a) 式



(式中、Rは1~6個の炭素原子を有する低級ア  
ルキルであり、  
R<sup>1</sup>は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテ  
ル基、および二価の炭化水素アミノ基から成る群

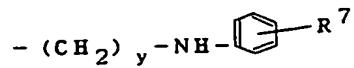
から選択される二価の架橋形成基であり、  
Aは-S-および-NR<sup>2</sup>-から選択され、R<sup>2</sup>  
は水素または1~6個の炭素原子を有するアルキ  
ルである)を有するシラン末端ポリウレタンポリ  
マーと、

## (b) 构造



(式中、xは1~3の整数であり、  
R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は同じものであるかまたは  
異なるものであってもよく、1~4個の炭素原子  
を有するアルキルおよびアルコキシルから選択さ  
れ、

Bは、 $CH_2-CH_2-CH_2-O-$ または基R<sup>6</sup>  
であり、但しR<sup>6</sup>は、水素、



または $-(CH_2)_yNR^8$ であり、

$R^7$ は1～4個の炭素原子を有するアルキルまたは1～4個の炭素原子を有するアルキレンであり、

$R^8$ は水素または $-(CH_2)_zNH_2$ であり、 $y$ および $z$ は同じであるかまたは異なるものであつてもよく1～3の整数である)を有し、それらのハロゲン化水素塩を含む電着層接着促進剤、との混合物を含んで成る組成物。

2. ポリウレタンポリマーが、1分子当り少なくとも2個のヒドロキシル基を有し且つ数平均分子量が約1000～約3000であるポリエーテルポリオールと、1分子当り少なくとも2個のイソシアネート基を有するイソシアネートとの反応生成物である、請求項1に記載の一成分から成るプライマーなしの水分硬化性シーラント組成物。

3. ポリウレタンポリマーの数平均分子量が約10,000～約30,000である、請求項1または2に記載の一成分から成るプライマーなしの水分硬化性シーラント組成物。

分硬化性シーラント組成物。

6. 前記のポリウレタンポリマー100重量部に対して柔軟剤を約1.0～約10.0重量部、好ましくは約2.0～約5.0重量部含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の一成分からなるプライマーなしの水分硬化性シーラント組成物。

7. 柔軟剤がフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジウンデシル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、リン酸イソデシルジフェニル、フタル酸ジイソデシル、N-ブチル-p-トルエンスルホンアミドおよびN-エチル-p-トルエンスルホンアミドおよびその混合物からなる群から選択される、請求項6に記載の一成分からなるプライマーなしの水分硬化性シーラント組成物。

8. 電着層接着促進剤がN-2-[4-ビニル-(ベンゼンアミノ)]エチル-3-アミノブロビルトリメトキシシラン-塩酸塩である、請求項1～7のいずれか1項に記載の一成分からなるプライマーなしの水分硬化性シーラント組成物。

4. 電着層接着促進剤が前記のポリウレタンポリマー100重量部に対して約2.0～約10.0重量部、好ましくは約4.0～約8.0重量部の量で存在する、請求項1～3のいずれか1項に記載の一成分から成るプライマーなしの水分硬化性シーラント組成物。

5. 電着層接着促進剤が  
 テアミノプロビルトリメトキシシラン、  
 テアミノプロビルトリエトキシシラン、  
 N-β-アミノエチル-テアミノプロビルトリメトキシシラン、  
 テアグリシジルプロビルトリメトキシシラン、  
 N-2-アミノエチル-N-3-アミノエチルトリメトキシシリルプロビル-1,2-エタジアミン、および  
 N-2-[4-ビニル-(ベンゼンアミノ)]エチル-3-アミノブロビルトリメトキシシラン、およびこれらのハロゲン化水素塩およびこれらの混合物から選択される、請求項1～4のいずれか1項に記載の一成分からなるプライマーなしの水

9. 固定窓ガラスパネルを自動車ボディに接着する方法であって、

- 通常の電着塗装コーティングを自動車の金属ボディに施し、
- 固定窓ガラスパネルのシーラントのビードを適用するために取っておいた電着塗装された車体の部分にマスキング手段を施し、
- 1種以上の装飾および保護用塗装コーティングをマスキングした自動車ボディに旋し、
- マスキング手段を取り除き、
- 車体のマスキングしてあった電着塗装部分に請求項1～8のいずれか1項に記載のポリウレタンを基剤とするシーラント組成物のビードを直接適用し、
- ガラス窓パネルをシーラントビードに固着させることを特徴とする方法。

10. 固定窓ガラスパネルを請求項1～8のいずれか1項に記載のポリウレタンを基剤とするシーラント組成物のビードによって自動車の電着塗装した金属ボディに直接固着した自動車。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、一成分からなる水分硬化性のポリマーシーラント組成物およびその使用方法に関する。更に詳細には、本発明は、一成分からなる水分硬化性シーラント組成物であって自動車の電着コーティングに対する顕著な粘着性を有し、したがって自動車用のプライマーなしの窓ガラスシーラントとして有用な組成物に関する。

## 【発明の背景】

自動車の製造においては、フロントガラスおよび他の固定パネル窓がポリマーシーラントによって車体に取り付けられている。ガラス窓パネルと塗装された車体との間の接着力を最大にするためには、典型的には車体用コーティングに若干の表面処理が必要である。窓用シーラント材料のビードは、一般的には塗装の終ったまたは他の方法でコーティングした車体に適用されるので、通常プライマー材料を用いてシーラントを適用すべき表面を調製する必要がある。シーラントビードを塗装車体に適用したならば、ガラスパネルを車体に

り実用的な問題によって起こっている。塗料の处方の変更は、溶媒の種類の改質または塗料の溶媒含量の減少、塗料添加剤の性状および濃度の変更、年毎の色型の変更および使用者の立場および塗装の適用条件によって指示される他の変更に關係がある。

自動車工業で現在用いられる典型的なコーティング系には、(1) 電着塗装塗料、(2) プライマーサーフェーサー塗料、および(3) 装飾塗装用塗料の車体への適用がある。幾つかの場合、特にトラック用ボディでは、装飾用塗装が着色した上塗になる。乗用車の場合には、この産業界では薄い着色下塗層から成る装飾塗装を一層以上より厚く透明な上塗層で上塗して用いることが多くなる傾向にある。いわゆる「メタリック」の色型であって、雲母、アルミニウムまたは他の金属の薄片を着色下塗に含むものが、ますます一般的になっている。

典型的な「メタリック」ベースコート／透明塗装系では、適用したシーラントビードとその下に

据え付けてシーラントのビードは塗装された支持体表面とガラスパネルとを強固に接觸する。シーラントビードが過度に硬化したならば、車体はフロントガラス据付の耐衝突性を含む政府の自動車安全基準(MVSS)にパスしなければならない。

この安全基準には、フロントガラスの接着系の不完全さに対して限界を設けていない。しかし、衝突および転落の事態に際し、フロントガラスは自動車の屋根を支持するものもあるので、車体に接着したままになっていなければならない。

自動車は今日多種多様な種類の塗料やコーティング系で塗装されている。各種ペイント系は、一旦乾燥するとそれぞれ特有の配合および表面特性を有する。塗料の处方が僅かに変化しただけであっても、窓シーラント材料と塗装された車体との間の接着剤の接着力が損なわれることがある。典型的には、自動車産業では、用いられるペイント塗料の处方が頻繁に変えられる。これらの変更は美的動機によるものもあるが、その他の変化はよ

ある金属車体との間に7層もの中間層界面があつてもよいことを意味し、(1) シーラントとシーラント-プライマーとの界面、(2) シーラント-プライマーと透明仕上塗との界面、(3) 透明上塗と着色-ベースコートとの界面、(4) ベースコートと金属薄片との界面、(5) ベースコートとプライマーサーフェーサーとの界面、(6) プライマーサーフェーサーと電着物との界面、および(7) 電着層と車体との界面がある。応力を加えると、これらの界面の1つ以上で離層または不完全な接着の可能性がある。しかしながら、実際には、電着層が下にある鋼製のボディから離層することは、該塗料を適用する電気化学的方法の性質ゆえにあり得ないことである。

したがって、自動車の固定窓ガラスパネルと自動車ボディの電着塗装層との間に、直接的な、強固で、耐久力があり、耐候性を有するシールを提供するシーラント組成物およびシール方法が当該技術において必要である。

## [発明の要約]

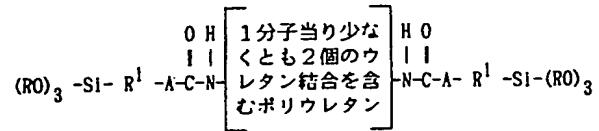
本発明は、一つの実施態様では、固定窓ガラスパネルおよび/または背面照明ガラスパネルを自動車ボディに接着するのに有用なポリマーシーラント組成物であって、電着層上に直接シーラントビードを適用でき、シーラントプライマーを必要としない組成物を提供する。本発明のシーラント組成物によってシーラントプライマーの必要性はなくなり、ガラス窓パネルと電着した車体との間に、直接的に強固で耐久力があり耐候性を有する結合を形成する。本発明のシーラント組成物を用いることによって、金属車体とシーラントとの間の界面の数が2層にまで減り、シーラントが車体から離層する可能性が事実上なくなる。

本発明のシーラント組成物は、シランを末端基とするポリウレタン基剤ポリマーと、ポリウレタン基剤ポリマー100重量部当たりアミノシラン電着層接着促進剤2.0～10.0重量部とを含んで成る。

シーラント組成物は、更に溶媒、チキソトローブ剤、柔軟剤、充填剤、および着色剤を含み、所

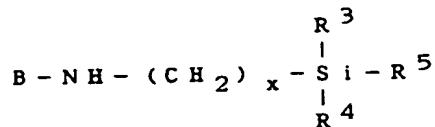
望の色、コンシスティンシーおよび流動性を得ることができる。

シランを末端基とするポリウレタン基剤ポリマーは、理想化した下記の構造を有する。

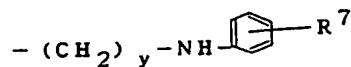
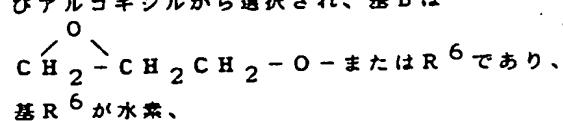


式中、Rは1～6個の炭素原子を有する低級アルキルであり且つR<sup>1</sup>は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基、および二価の炭化水素アミノ基から成る群から選択される二価の架橋形成基であり、基Aは-S-とNR<sup>2</sup>-とから選択され、R<sup>2</sup>は水素または1～6個の炭素原子を有するアルキルである。

アミノシラン電着層接着促進剤は、下記の構造を有する。



式中、xは1～3の整数でありR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は同じであるかまたは異なるものであってもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキルおよびアルコキシルから選択され、基Bは



または-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>NHR<sup>8</sup>である。基R<sup>7</sup>は1～4個の炭素原子を有するアルキルまたは1～4個の炭素原子を有するアルキレンである。基R<sup>8</sup>は水素または-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>NH<sub>2</sub>であり、yおよびzは同じであるかまたは異なるものであってもよく1～3の整数である。

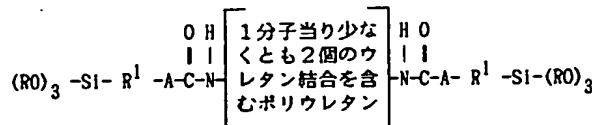
もう一つの実施態様では、本発明は、固定窓ガ

ラスパネルを自動車ボディに接着する方法であって、(a) 従来の電着塗装コーティングを自動車の金属ボディに施し、(b) 固定窓ガラスパネルのシーラントビードを適用するために取っておいた電着塗装された車体の部分にマスキング手段を施し、(c) 1種以上の装飾および保護用塗装コーティングをマスキングした自動車ボディに施し、(d) マスキング手段を取り除き、(e) 車体のマスキングしてあった電着塗装部分に本発明のポリウレタンを基剤とするシーラント組成物のビードを直接適用し、(f) ガラス窓パネルをシーラントビードに固着させることから成る方法を提供する。

更にもう一つの実施態様では、本発明は、固定窓ガラスパネルを本発明のポリウレタンを基剤とするシーラント組成物によって自動車の電着塗装された金属ボディに直接固着した自動車を提供する。

## [詳細な説明]

本発明のシーラント組成物は、数平均分子量が約10,000～約30,000であり、下記の構造を有するシランを末端基とするポリウレタン基剤ポリマーを含んで成る。



式中、R、R<sup>1</sup>およびAは上記に定義されている。このようなシランを末端基とするポリウレタンポリマーは、ブライアント(Bryant)他による米国特許第3,979,344号明細書に記載の方法によって、1分子当り少なくとも2個の遊離ヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールを1分子当り少なくとも2個のイソシアネート反応性基を有するイソシアネート化合物と反応させて通常の重合法で製造されるが、前記の特許明細書の内容は参考として本明細書中に包含される。

ポリエーテルポリオールとイソシアネート化合

シアネート、イソホロンジイソシアネート(I P D I)およびメチレンビス-(4-シクロヘキシルイソシアネート)から選択される。好適な材料は、トルエンジイソシアネートである。

これら2種類のモノマーの反応によって形成されるコポリマーに、構造-A-R<sup>1</sup>-Si-(OR)<sub>3</sub>を有するシラン基を末端に結合させる。基Aは硫黄、>NHまたはアルキルアミノ基であってアルキル部分が1～6個の炭素原子を有するものである。架橋形成基R<sup>1</sup>は二価の炭化水素基、1個以上の酸素エーテル結合を含む二価の炭化水素基、または1個以上の>NH結合を含む二価の炭化水素基である。ポリウレタンポリマーの末端への結合は、ポリエーテルポリオールとイソシアネート化合物を含む反応混合物に、アミノシラン化合物、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、およびN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(それぞれA 1110、A 1100およびA 1120として

物は、約8:1から約12:1の重量比でそれぞれ反応させる。出発物質のポリエーテルポリオールの数平均分子量は約1,000～5,000が好適である。このような好適な出発物質の一つは、ポリプロピレンゲリコールであり、ポリプロピレンゲリコール(Polypropylene Glycol) 2025としてユニオン・カーバイド社(Union Carbide Co.)、270パーク・アベニュー、ニュー・ヨーク、ニュー・ヨーク 10017から入手可能である。

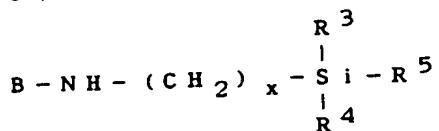
出発物質であるイソシアネート化合物は、前記のような目的のために当該技術分野において知られている様々な材料、例えば、ローフェニレンジイソシアネート、ビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、トルエンジイソシアネート(T D I)、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、メチレンビス-(フェニルイソシアネート)、1,5-ナフタレンジイソ

ユニオン・カーバイド社、270パーク・アベニュー、ニュー・ヨーク、ニュー・ヨーク 10017から入手可能)を加えることによって行なわれる。

本明細書に用いられている、「アルキル」という用語は分岐状または分岐していないアルカンから1個の水素原子を除去することによって得られる炭化水素基を意味する。「アルコキシル」という用語は、酸素エーテル結合によって親分子の残りの部分に結合したアルキル基を意味する。「二価のヒドロカルビル」という用語は、飽和または不飽和の非環状炭化水素から2個の水素原子を除去することにより得られる分岐状または分岐していない炭化水素基を意味する。「二価のヒドロカルパリル」という用語は、1個以上の炭素環状芳香族環を有する炭化水素であるフェニル、アルキルフェニルおよびフェニルアルキル等から2個の水素原子を除去することにより得られる基を意味する。「二価のシクロヒドロカルビル」という用語は、炭素環状非芳香族炭化水素であるシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン等から2個の

水素原子を除去することにより得られる基を意味する。

ポリウレタン基剤ポリマーを、(ポリウレタン基剤ポリマー-100 重量部に対して)下記の構造を有するアミノシランおよびそのハロゲン化水素塩から成る電着層接着促進剤約2.0~約10.0重量部、好ましくは約4.0~約8.0重量部と混合する。



式中、B、x、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は前記に定義の通りである。ハロゲン化水素塩とはフッ化水素塩、塩酸塩、臭化水素塩およびヨウ化水素塩を意味し、塩酸塩が好適である。

本発明の目的に好適に用いられる電着層接着促進剤としては、アーミノプロピルトリメトキシシラン、アーミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-アーミノプロピルトリメトキシシラン、アーグリシジルプロピルトリメトキシシランである。

塩、例えばナフテン酸スズ、オクタン酸スズ、酪酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ステアリン酸鉄またはオクタン酸鉛；および有機アミン、例えばトリアルキルアミン、N-置換ビペリジン、N、N'-置換ビペラジンおよびビリジンが挙げられる。本発明の組成物に好ましい硬化触媒は、ジブチルスズジアセテートである。

本発明の組成物に用いるのに好適な促進剤は、米国特許第4,600,689号および第4,623,738号明細書に開示されている種類のチタン酸エステルであり、前記の特許明細書の内容は参考として本明細書中に包含される。促進剤として用いられるチタン酸エステルは、1分子当たり少なくとも1個の第一級または第二級アミン基を有することが好ましい。好適な材料として、(4-アミノベンゼン)サルファナト-0、ビス-(ドデシルベンゼン)サルファナト-0、2-プロパンオラトチタン(IV) (KR<sup>®</sup> 28S)；2-プロパンオラト、トリス-(3,6-ジアザ)ヘキサンオラトチタン(IV) (KR<sup>®</sup>

トキシシラン、およびN-2-アミノエトキシ-N-3-アミノエチルトリメトキシシリルプロピル-1、2-エタンジアミン(ユニオン・カーバイド社、270 パーク・アベニュー、ニュー・ヨーク、ニュー・ヨーク 10017から発売)、およびN-2-[4-ビニル-(ベンゼンアミノ)]エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン-塩酸(2-6032としてダウ・コーニング社(Dow Corning Co.)、ミドランド、MI から発売)が挙げられる。

この組成物には更に、着色剤約20~約50重量部および/またはカーボンブラックのような充填剤約0.02~約0.2重量部、および促進剤約0.3~約0.6重量部を含み、すべての重量はキャッピングしたポリウレタンポリマー-100 重量部当りの重量である。

本発明の目的に好適な硬化触媒としては、スズ、鉛、水銀またはVII族元素の金属塩；有機鉄、有機スズ(IV)および有機鉛化合物；脂肪族または芳香族カルボン酸；トルエンスルホン酸；有機酸の

44)；2, 2-ビス-(2-プロペノラトメチル)ブタノラト、トリス-(2-エチレンジアミノ)エチラトチタン(IV) (リカ(Lica)<sup>®</sup> 44)；および2, 2-ビス-(2-プロペノラトメチル)ブタノラト、トリス-(3-アミノ)フェニラートチタン(IV) (リカ(Lica)<sup>®</sup> 97)があり、ケンリッヒ・ペトロケミカル社(Kenrich Petrochemicals Inc.)、140 イースト・22ストリート、ベイヨン、ニュージャージー、07002から発売されている。好適な材料はリカ(Lica)<sup>®</sup> 44である。

更に、ポリウレタンポリマー-100 重量部当り約0.25~約0.75重量部の少量のチキソトローブ剤を加えてシーラント組成物の流動性を調整してもよい。本発明の目的に好適な典型的なチキソトローブ剤は、チクスシール(Thixseal)<sup>®</sup> 1085であり、エヌ・エル・ケミカルインコーポレーテド(NL Chemicals, Inc.)、ハイストーン、ニュージャージー 08520から入手可能である。

また所望により、ポリウレタン基材ポリマー

100 重量部に対し約1.0～約10.0重量部、好ましくは約2.0～約5.0重量部の柔軟剤を組成物に加えることができる。本発明の組成物に含まれる好適な柔軟剤としては、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジウンデシル（プラチノール（Platinol）<sup>®</sup>型可塑剤としてバスフ・コーポレーション（BASF Corp.）、バラマス、ニュージャージー 07652から発売）、アジピン酸ジオクチルおよびフタル酸ブチルベンジル、リン酸イソデシルジフェニル（サンチサイザー（Santicizer）<sup>®</sup> 160 および148 としてそれぞれモンサント・ケミカル・カンパニー（Monsant Chemical Co.）、セントルイス、ミズーリー 63166から入手可能）およびN-ブチル-p-トルエンスルホンアミドおよびN-エチル-p-トルエンスルホンアミド（ケッテンフレックス（Kettenflex）<sup>®</sup> 8 としてアクゾ・ヒュミー・アメリカ（Akzo Chemie America）、300 サウス・リバーサイド・プラザ、シカゴ、イリノイ 60606から入手可能）が挙げられる。

リコーン表面処理を行ったクレーとしては、CB、5178、KEおよび2211クレーがあり、バージェス（Burgess）、私習箱 349、サンダーヴィレ、ジョージア 31082から入手可能である。

本発明の方法において、乗用車、トラックまたはバスのボディのような自動車ボディは、あらかじめ洗浄しおよび／または表面を前処理し（例えば金属表面をリン酸塩で処理し）た後、当業界において周知の通常の方法で電着塗装用プライマーを塗布する。この方法は、例えばアンダーソン（Anderson）による米国特許第4,575,523号明細書に詳細に記載されており、その特許明細書の内容は本明細書に参照として包含される。一般的には、電着を行なう自動車ボディを直流電源に接続して、電気回路の陰極として働くようにする。次に自動車ボディを対電極を有する好適な水性電着浴タンクに浸漬する。この電着浴は熱硬化性樹脂の水性分散液から成り、電流が通過することによってこれが自動車ボディに付着する。電着用下塗塗料を十分な厚さで自動車ボディに適用した後、

他の理由を排除する特別な理由はないが、上記の二つのスルホンアミドを単独または混合物のどちらかで組成物に用いると、組成物を柔軟化ししかも接着を促進する作用があると思われる。

組成物はまた、所望により基材ポリマー100重量部当りシランまたはシリコーン表面処理を施したクレーを約5～約20重量部、好ましくは約10重量部含むことができる。通常のクレー（例えばケイ酸マグネシウムおよびアルミニウム）はシーラント組成物のポリマー成分に対する反応性があるヒドロキシル基を粒子表面に有するので、本発明のシーラントを配合するのに有用なクレーを表面処理して反応性ヒドロキシル基をキャッピングしなければならない。これは、塩化トリアルキルシリルまたは塩化トリアルコキシシリルまたは混合塩化トリ（アルキル／アルコキシ）シリル、例えば塩化トリメチルシリル、塩化トリメトキシシリル、塩化メチルジメトキシシリル等でクレーを処理することによって行われる。

本発明の組成物に有用な市販のシランまたはシリ

ボディをタンクから取り出して洗浄すると、電着ペイントの層は硬化して、滑らかで堅く耐久力のあるコーティングとなる。

本発明の方法の次の工程において、固定窓パネル用シーラントビードを適用することになっている自動車ボディの部分をストリップテープまたは可剥性ポリマー材料のようなマスキング手段を適用することによってマスキングする。

次に、マスキングした電着塗装された自動車ボディに、更に一種類以上の装飾および／または保護用塗料をエアスプレイ、エアレススプレイ、静電吹付、浸漬、または刷毛塗のような従来の方法で塗布する。これらの装飾および／または保護用コーティングは、一層以上の着色コーティング層（仕上塗系）、または一層以上の薄い着色ベースコート層に透明上塗層を一層以上重ねたもの（ベースコート／透明塗装コーティング系）の形態をとることができる。

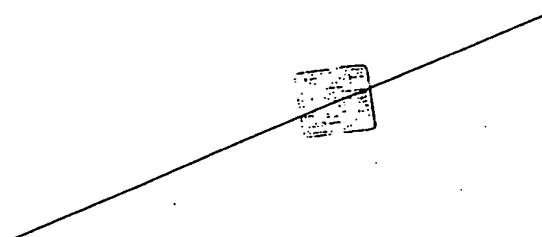
装飾／保護コーティング層を適用し、硬化した後、マスキング手段を自動車ボディから取り除き、

本発明のポリウレタン基剤シーラント組成物のビードをマスキングしてあった自動車ボディの部分の電着塗料層に直接適用する。最後の工程で、固定窓ガラスパネルをシーラントビードに加圧接触させて、シーラントを硬化させる。

下記の実施例は、当業者が本発明を実施し得るようとする目的で提供するものである。この実施例は、単に例示のためのものであって、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲を制限するものとして読むべきではない。

[ポリウレタン基剤ポリマー組成物の製造]

米国特許第3,632,557号明細書に記載の末端シリラン結合ポリウレタンポリマー系を、下記のようにして製造した。



上記の成分Aを混合し、無水条件下で155°F (68.3°C)まで加熱し、同温度に25分間保持した。その後、Bを加えた。45分間を要して混合物の温度を徐々に105°F (40.6°C)まで下げ、2時間15分間加熱を続けた。その後Cを混合物に加え、生成する混合物を150~165°F (65.6~73.9°C)で更に2時間15分加熱した。この間に、反応混合物の試料を遊離イソシアネート官能基について試験した。この試験で遊離イソシアネートの残留が認められなくなったら、Dを加え、混合物を短時間還流下に加熱した。混合物を脱気し、室温まで冷却した。

[本発明のシーラント組成物の製造]

実施例1

二重混合羽根を備えた5ガロンのマイヤーミキサーに、上記のように製造したポリウレタン基剤ポリマー25 lb (11.34 kg)を入れた。ミキサー内容物を65°Cまで加熱し、電着層接着促進剤であるN-2-[4-ビニル(ベンゼンアミノ)]エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシリラン一

A. ニックス・ビービージー2025オン	
(Nixa PPG 2025 ONE)	2001.00 g
(分子量2000のポリエーテルポリオール、 ユニオン・カーバイド社、270 パーク・アベニュー、 ニュー・ヨーク、ニュー・ヨーク 10017 から発売)	
ハイレン(Hylene)®	204.00 g
(80:20 グレードトルエンジイソシアネート、 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムー・アンド・カン パニー(E.I. duPont de Nemours & Co.)、 ウィルミントン、DE 19898)	
氷酢酸	0.55 g
二酢酸ジブチルスズ	0.45 g
B. 無水トルエン	110.00 g
C. 無水トルエン	81.00 g
シリランA 1110	68.30 g
(アーアミノプロピル)トリメトキシシリラン、 ユニオン・カーバイド・コーポレーション、 ニュー・ヨーク、ニュー・ヨーク 10017)	
D. 無水メタノール	273.00 g

塩酸塩 (Z-6032としてダウ・コーニング社、ミドランド、MI から入手可能) 1.72 lb (0.78 kg)、無水メタノール1.1 lb (0.5 kg) およびチタン酸ネオペンチル (ジアリル) オキシトリ (N-エチレンアミノ) エチル (リカ(Lica)® 44としてケンリッヒ・ペトロケミカル社、140 イースト22ストリート、バイヨニー、NJ 07002から入手可能) 0.11 lb (0.5 kg) を加えた。混合物を若干の真空中で10分間混合することによって十分にブレンドした。

次いで、上記の混合物にジブチルスズジアセテート触媒12.0 gを加え、更に20分間若干の減圧下で混合を続けた。カーボンブラック (7.5 lb, 3.4 kg) と表面処理したケイ酸アルミニウムクレー (バージェス (Burgess) CB、私書箱 349, サンダービル、GA 31082 から入手可能) 2.5 lb (1.13 kg) であって予め含水量0.05重量%未満まで乾燥させたものをシーラント混合物に加え、若干の真空中で更に45分間混合を続けた。

ミキサー内容物を室温まで冷却させた後、無水条件下で容器に入れた。最終のシーラントはポリ

ウレタン基剤ポリマー-100 重量部に対して下記の組成物を有した。

成 分	g	基剤ポリマー-100 部 当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤 (Z-6032)	780	6.88
メタノール	500	4.42
LICA <sup>®</sup> 44	50	0.44
ジブチルスズジアセテート	12	0.11
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.97

黒色の均質な水分硬化性シーラント組成物は、圧力60 psi (413.7 kPa)、76°F (24.4 °C) で0.104インチ (2.64 mm) のオリフィスから押し出した時の粘度は60秒であった。

## 実施例2

シーラント組成物を、電着層接着促進剤であるN-2-[4-ビニル(ベンゼンアミノ)]エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランー塩酸塩の量を減らしたこと (0.585 kg) を除き実施例1の組成および方法にしたがって製造した。組成物は、ポリウレタン基剤ポリマー-100 重量部に対して重量部で下記の組成を有した。

成 分	g	基剤ポリマー-100 部 当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤 (Z-6032)	585	5.16
メタノール	500	4.41
リカ(Lica) <sup>®</sup> 44	50	0.44
ジブチルスズジアセテート	12	0.11
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.96

## 実施例3

シーラント組成物は、電着層接着促進剤であるN-2-[4-ビニル(ベンゼンアミノ)]エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランー塩酸塩の量を増加した (0.975 kg) こと以外は、実施例1の組成および方法にしたがって製造した。組成物は、ポリウレタン基剤ポリマー-100 重量部を規準にした重量部で下記の組成物を有した。

成 分	g	基剤ポリマー-100 部 当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤 (Z-6032)	975	8.60
メタノール	500	4.41
リカ(Lica) <sup>®</sup> 44	50	0.45
ジブチルスズジアセテート	12	0.11
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.95

## 実施例4

実施例1の方法にしたがってシーラント組成物を製造し、更に柔軟剤としてN-ブチル-p-トルエンスルホンアミドとN-エチル-p-トルエンスルホンアミド(ケッテンフレックス(Kettenflex)<sup>®</sup>8 としてアクゾ・ヒュミー・アメリカ(Akzo Chemie America)、300 サウス・リバーサイド・プラザ、シカゴ、IL 60606から入手可能)の50/50の混合物0.5 lb (0.23kg) を含む組成物を製造した。このシーラントは、ポリウレタン基剤ポリマー-100 重量部を規準にした重量部で下記の組成を有した。

成 分	g	基剤ポリマー100 部 当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤 (Z-6032)	780	6.88
メタノール	500	4.42
リカ(Lica) <sup>④44</sup>	54	0.48
ブチルスズジアセテート	12	0.11
柔軟剤 (スルホンアミドの混合物)	230	2.03
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.96

## 実施例 5

シーラント組成物を、更に可塑剤としてフタル酸ジイソデシル0.5 lb (0.23kg) を有することを除き、実施例1の組成および方法にしたがって製造した。シーラントは、ポリウレタン基剤ポリマー100 重量部を標準にした重量部で下記の組成を有した。

成 分	g	基剤ポリマー100 部 当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤 (Z-6032)	780	6.88
メタノール	500	4.42
リカ(Lica) <sup>④44</sup>	50	0.44
ジブチルスズジアセテート	12	0.11
可塑剤 (ジイソデシルフタレート)	230	2.03
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.96

## 実施例 6

シーラント組成物を、接着促進剤としてN-2-アミノエチル-N-3-アミノエチルトリメトキシシリルプロピル-1, 2-エタンジアミン0.35 lb (0.16 kg) とN-8-アミノエチル-7-アミノプロピルトリメトキシシラン0.15 lb (0.07 kg) (A 1130およびA 1120としてそれぞれユニオン・カーバイド社、270 パーク・アベニュー、ニュー・ヨーク、NY 10017 から入手可能)との混合物を含むことを除いて実施例1の組成物および方法にしたがって製造した。シーラントは、ポリウレタン基剤ポリマー100 重量部を標準にした重量部で下記の組成を有した。

成 分	g	基剤ポリマー100 部 当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤 (A 1130 と A 1120との混合物)	230	2.03
メタノール	500	4.42
リカ(Lica) <sup>④44</sup>	50	0.44
ジブチルスズジアセテート	12	0.11
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.97

## 実施例 7

シーラント組成物を、接着促進剤としてN-2-アミノエチル-N-3-アミノエチルトリメトキシシリルプロピル-1, 2-エタンジアミン0.5 lb (0.23kg) (A 1130およびA 1120としてそれぞれユニオン・カーバイド社、270 パーク・アベニュー、ニュー・ヨーク、NY 10017 から入手可能)との混合物を含むことを除いて実施例1の組成物および方法にしたがって製造した。シーラントは、ポリウレタン基剤ポリマー100 重量部を

規準にした重量部で下記の組成を有した。

成 分	g	基剤ポリマー100 部 22当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤 (A 1130)	230	2.03
メタノール	500	4.42
リカ(Lica) <sup>④</sup>	50	0.44
ジブチルスズジアセテート	12	0.11
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.97

### 実施例 8

シーラント組成物を、下記の組成を有することを除いて、実施例 1 の方法にしたがって製造した。用いた接着促進剤は、マー (グリシドキシ) プロピルトリメトキシシラン 2.1 lb (0.95kg) (ユニオン・カーバイド社、270 パーク・アベニュー、ニュー・ヨーク、NY 10017 から入手可能) であった。シーラントは、ポリウレタン基剤ポリマー 100 重量部を規準にした重量部で下記の組成を有した。

成 分	g	基剤ポリマー100 部 当りの重量部
ポリウレタン基剤ポリマー	11.340	100
電着層接着促進剤	950	8.38
メタノール	950	8.38
リカ(Lica) <sup>④</sup>	-	-
ジブチルスズジアセテート	12	0.11
カーボンブラック	3.400	29.98
表面処理ケイ酸アルミニウム クレー	1.130	9.97

### 【試験方法】

上記の実施例にしたがって製造した材料の重ね剪断強度を、下記の方法によって試験した。それの場合に、2枚の予め電着下塗したスチールプレートであってそれぞれ長さ 1 インチ、幅 0.32 インチ (2.54cm × 0.81cm) のものを、長さ 1 インチ、幅 0.25 インチ、厚さ 5/16 インチ (2.54cm × 0.64cm × 0.79cm) のシーラントビードと接着して数組の剪断強度試験片を製造した。このシーラントビードはシーラントチューブを用いて試験片の 1 インチ端の一つに沿って適用した。次に、これらのプレートと一緒にプレスすることにより、シーラントビードの厚さが約 0.25 インチ (0.64cm) となるようにした。

接着した試験片に適用したシーラントビードを室温で、相対湿度 50% で、3 時間～3 日間硬化させた。それぞれの場合に適当な時間硬化を行った後、各シーラントビードの剪断強度をインストロン試験機上で接呑した試験片の面に平行な方向に引っ張ることによって試験した。これらの試験の

結果を、試験を行なった組成物の他の特性と共に、下記の表に示す。

表

### <本発明のシーラント組成物の剪断強度と特性>

実施例	重ね剪断強さ (3時間後)	ショア-A (3日後)	硬度
1	100 psi (689.5 kP)	845 psi (5826 kP)	61
2	85 psi (586.1 kP)	700 psi (4826 kP)	
3	97 psi (668.8 kP)	825 psi (5688 kP)	
4	110 psi (758.4 kP)	900 psi (6205 kP)	54
5	115 psi (792.9 kP)	815 psi (5619 kP)	
6	105 psi (723.9 kP)	888 psi (6123 kP)	
7	20 psi (137.9 kP)	325 psi (2241 kP)	48

出願人代理人 佐藤一雄

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号  
C 08 G 18/83 N G V D 7602-4 J  
C 09 K 3/10 7043-4 H

⑥発明者 グレン、イー、マーティン  
イン アメリカ合衆国ミシガン州、ファーミントン ヒルズ、バ  
レー、フォージ、35097